



TITLE:

6.ペロブスカイト結晶構造の電歪定数の温度依存性(上智大学理工学研究科,修士論文題目・アブストラクト(1987年度)その1)

AUTHOR(S):

佐田, 透

---

CITATION:

佐田, 透. 6.ペロブスカイト結晶構造の電歪定数の温度依存性(上智大学理工学研究科,修士論文題目・アブストラクト(1987年度)その1). 物性研究 1988, 50(5): 917-918

ISSUE DATE:

1988-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93192>

RIGHT:

## 6. ペロブスカイト結晶構造の電歪定数の温度依存性

佐 田 透

【序論】電歪効果は基本的な電気機械相互作用の一つであるがその実験的、理論的研究はあまり進んでいるとは思われない。その主な理由は、二次的な効果であるために、通常電界によって誘起される歪みは非常に小さく、実験的にその測定が困難である点である。

常誘電相において圧電性結晶ではない場合、電歪定数 $Q$ は次のように定義される。

$$x_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l \quad (1)$$

ここで $x_{ij}$ は歪み、 $P_k$ 、 $P_l$ は分極量を示す。通常電歪定数 $Q$ は相転移を通じて温度に依存しないと考えられており、 $\text{BaTiO}_3$ 単結晶についての報告でも相転移点前後で大きな変化はみられていない<sup>1)</sup>。この報告では、直接に電歪定数を測定しておらず、圧電定数から推定しているに過ぎない。

最近、 $\text{K}(\text{Ta}_{.55}\text{Nb}_{.45})\text{O}_3$ 単結晶について試料に数 $\text{kV/cm}$ の大きな電界を印加し、誘起される歪みを直接測定することにより電歪定数 $Q$ を決定したところ、相転移点近傍での異常を報告している<sup>2)</sup>。この現象は相転移点近傍における大きな分極揺動が、静電的な電界誘起歪みの測定の場合に見かけ上、大きな $Q$ 値をもたらししていると解釈されている。ここで、分極 $P$ に時間的揺動 $\Delta P$ を考えると

$$P = \langle P \rangle + \Delta P \quad (2)$$

と表現される。ここで $\langle P \rangle$ は時間的平均値を示す。(1)式から

$$Q^{\text{obs}} = Q (1 + \langle (\Delta P)^2 \rangle / \langle P \rangle^2) \quad (3)$$

と表現される。 $Q^{\text{obs}}$ は実際に測定される電歪定数を示す。ここで分極の揺らぎが相転移温度において発散的に増大すると考えると $Q^{\text{obs}}$ も相転移点近傍で見かけ上、増大することが説明される。本研究では電界誘起歪みを直接測定する方法で、ペロブスカイト結晶 $\text{BaTiO}_3$ 単結晶及び多結晶、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 単結晶の相転移点近傍での電歪定数の測定を行った。

【試料作製】測定に用いる $\text{BaTiO}_3$ 試料はワックス法により作製した<sup>3)</sup>。融剤に $\text{KF}$ を用い $\text{BaTiO}_3$ 粉と $\text{KF}$ が0.1mol対1molの割合で混合し、白金坩堝に入れる。蓋をし、1160℃で12時間加熱し、850℃まで35時間で徐冷すると、厚さ1mm、幅5mm程度の単結晶を得ることができた。多結晶は $\text{BaTiO}_3$ 粉を1300℃で12時間焼結した。 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 単結晶は融剤に $\text{PbO}$ を用いて、 $\text{BaTiO}_3$ 単結晶と同様な方法で作成するが<sup>4)</sup>、徐冷温度は1時間に5℃程度とする。作成した試料はX線により(100)面と(111)面の方位出しを行い、ダイヤモンドで切削した。試料の電極は銀蒸着を行った。

【測定装置】相転移点近傍での測定を行うためには、任意の設定温度が可能なセルが必要である。しかも微小な変位(0.01 $\mu\text{m}$ 以下)を測定するため、熱膨張の揺らぎは極力避けたい。試作したセルの断面図を図1に示す。特徴は測定部の温度の揺らぎを極力小さくする為に、外壁に冷却水を流している点である。セル内部の温度の揺らぎは、任意の温度(<300℃)で $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 以内の測定では0.02℃以内に制御できた。試料の電界誘起歪みはMILLITRON1300を用いた。試料の分極量はソート方法を用いた<sup>5)</sup>。 $\text{BaTiO}_3$ は相転移点近くになると、導電率が大きくなり、正確な分極量が測定できない。改善する方法は測定周期を早くすることである。そこで、テトラメチルアンモニア(菊水COM7061)を用いることにより、測定周期を77°の限界である1kHz以内の任意の周期での測定が可能となった。図2に測定装置のブロック図を示す。

【実験結果】 $\text{BaTiO}_3$ 単結晶の(100)面試料から $Q_{11}$ および $Q_{12}$ を測定、(111)面試料から $Q_{(111)}$ の測定を行った。測定結果を図3に示す。測定周期はすべて1Hzで行った。 $Q_{11}$ 成分は、高温側から相転移点近傍に近づくが発散的に大きくなっている。 $Q_{12}$ も同様な傾向が見られる。 $Q_{(111)}$ 成分は、相転移以下の温度では決定することができなかった。図4に $\text{BaTiO}_3$ 多結晶の測定結果を示す。 $Q_{11}$ は相転移点で発散的に大きくなる傾向を示した。図5に $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 単結晶の $Q_{11}$ 、 $Q_{12}$ 、 $Q_{(111)}$ 成分の測定結果を示す。各成分とも相転移を通じて異常は見られず、単調に減少している。

【考察】  $K(\text{Ta}_{.55}\text{Nb}_{.45})\text{O}_3$  で測定された分極の揺らぎによる電歪定数の異<sup>々</sup>が  $\text{BaTiO}_3$  でも観測されたが、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  単結晶では観測されなかった。 $\text{BaTiO}_3$  結晶構造は単純配列であり、相転移点での誘電率の変化は発散的である。しかし、無秩序配列である  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  単結晶は、局部的に相転移温度が異なるため、誘電率は相転移を通じて散漫となる。電歪定数も局部的には異常を示すのだろうが、測定では平均化されてしまい、異常が観測されなかったと考えている。

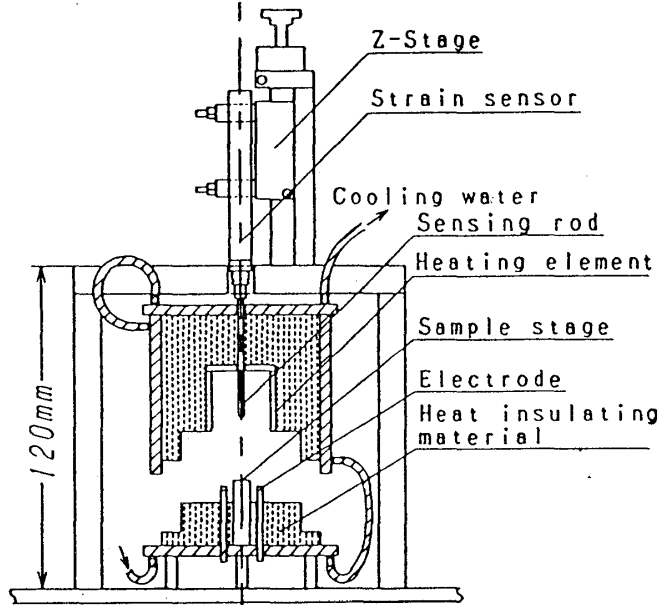


FIG.1 Cross section of the sample holder

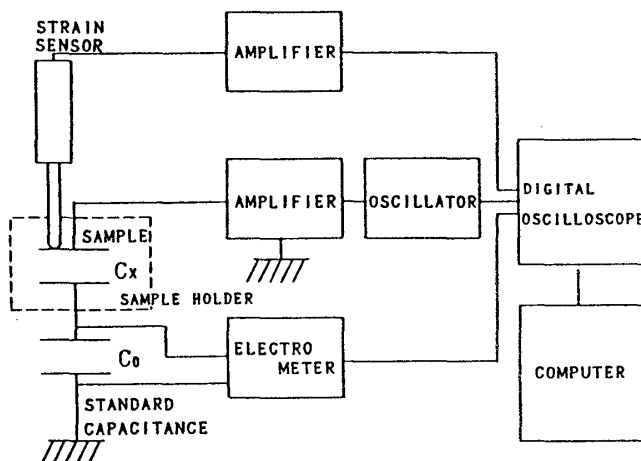


FIG.2 Block diagram of experimental equipment.

【参考文献】

- 1) E.J. Huibregte, W.H. Bessey and M.E. Drougard : J.Appl.Phys. 30 (1959) 899
- 2) K. Uchino, late S.Nomura and L.E. Cross : J.Phys.Soc.Jpn. 51 (1982) 3242
- 3) J.P. Remeika : J.Am.Chem.Soc. 76 (1954) 940
- 4) Late S. Nomura, T. Takahashi and Y. Yokomizo : J.Phys.Soc.Jpn. (1969) 262
- 5) C.B. Sawyer and C.H. Tower : J.Appl.Phys. 29 (1958) 1742

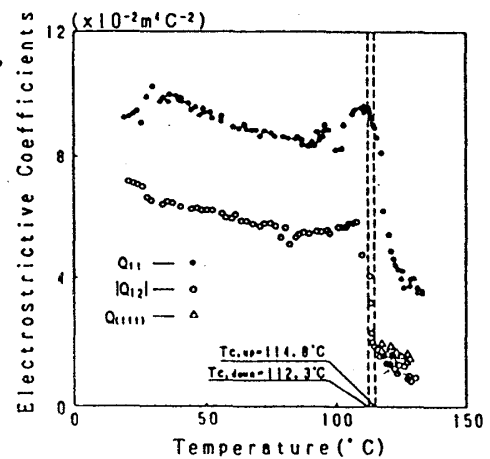


FIG.3 Temperature dependence of the electrostrictive coefficients of a barium titanate single crystal.

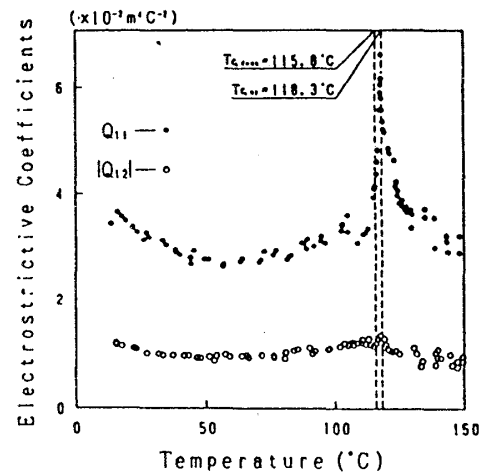


FIG.4 Temperature dependence of the electrostrictive coefficients of a barium titanate ceramic plate.

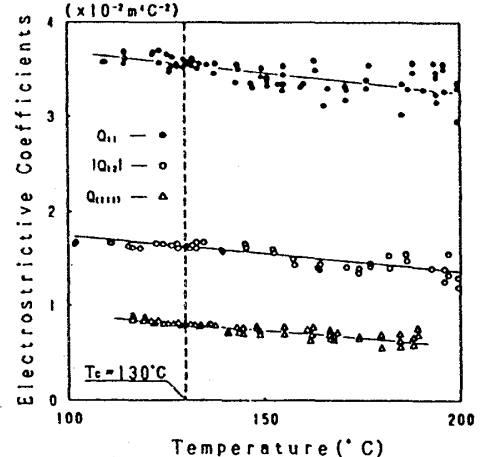


FIG.5 Temperature dependence of the electrostrictive coefficients of a lead zinc niobate single crystal.